耐熱性電気電子材料

花井 節*・平田 晋介**

Heat Resistant Materials for Electric and Electronic Uses.

Misao HANAI* and Shinsuke HIRATA**

In this review we mainly deal with polyether-ether-ketone, polyimides and inorganic polymers as heat resistant polymeric materials for electric and electronic uses.

電気電子機器には多種類の高分子材料が使用されているが、近年急速に開発されてきた高性能の高分子材料は、電気電子産業分野における小型軽量化、高性能、高信頼化、長寿命化を著しく促進した。とくに耐熱性樹脂に対する要望はますます増大し、応用範囲も、絶縁ワニス、フィルム、電線、積層板、成型品など電気絶縁材料をはじめ構造成材料、回路基板など多方面に展開されている。なかでもポリイミド樹脂を筆頭とした新しい耐熱性高分子材料がその特長を生かして、応用分野が著しく進展し需要も大巾に増えている。

本稿では電気電子機器における耐熱性高分子材料の応用例として、PEEK樹脂、ポリイミド樹脂、無機ポリマー塗料について取り上げ、その概要を紹介する。

1. PEEK樹脂（ポリエーテルエーテルケトン）

民生機器、産業機器等技術革新の目ざましい分野に使用される材料は、軽薄短小の時代の要求を受けて、一般特性の他に耐熱性、難燃性、さらには特殊な用途として耐放射線性等の機能性と信頼性が要求されている。PEEK樹脂は、ICI社が1977年合成に成功したもので、1981年通産省新規化学物質として登録されている。図1は耐熱性の指標である連続使用温度とkg当りの価格を示したものである。Bグループは今後急速な成長が期待される材料で、中でもPEEK樹脂は耐熱温度が最も高く350～360℃で良好な流動性を示す加工性のよい材料である。

構造は図2に示すようにベンゼン環をエーテルおよび

Fig. 1 Temperature index/price for engineering plastics.

* 昭和電線電纜（株）応用製品開発部（XXXXXXXXXX）

**昭和電線電纜（株）巻線部（XXXXXXXXXX）

* Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd. Applied Product Development（XXXXXXXXXX）

**Magnet Wire Department（XXXXXXXXXX）

Table 1 Properties of PEEK wires.

Property	Method	Unit	Value
Tensile strength	ASTM D638, 50 mm/min	kg/mm ²	9.95
Elongation at break	"	%	178
Yield strength	"	kg/mm ²	7.95
Dynamic cut through resistance	90° Sharp edge with 5 mil radius, 10 kg/min	—	13.8
Cold bend at -70°C	Winding around the sample wire	—	No crack
Heat aging at 240°C for 20 days		—	—
Retention of tensile str.		%	78
Retention of elongation		%	80
Dielectric constant at 26°C	ASTM D150, 60 Hz	—	3.06
Dissipation factor at 26°C	"	%	0.187
Breakdown voltage at 26°C	"	kV	33
Volume resistivity at 26°C	ASTM D257	Ohm-cm	5.5×10^{16}
Flammability	UL Subject 758 "VM-1"	—	Passed
Oil-resistance	4hr. at 200°C	—	—
JIS#2 oil Retention of TS		%	91
" EL		%	104
ASTM#2 oil Retention of TS		%	98
" EL		%	111
Liquid paraffin Retention of TS		%	98
" EL		%	108

Fig. 2 Chemical structure of PEEK.

カルボニル基でつないだ芳香族直鎖状高分子で、分子中の高いベンゼン環含有率から耐放射線性、耐熱、耐熱

水性、難燃性に優れている。表1にPEEK樹脂の物理的性質の特性を示す。機械特性に優れ、また-70°Cの低温でも自己径巻付けでクラックを生じない等の特徴があり、巻線、機器電線分野での用途が考えられる。さらに熱分解温度も570°Cと高く、構造中にハロゲン元素を含まぬため腐食性ガスも発煙量も少ない。表2は、難燃性評価の指標の一つである酸素指数と発煙量を比較したものであるが、フッ素樹脂に次いで発煙量が少ないこと

Table 2 Polymer structure and several properties of flammability.

Polymer	Decomposition temp. *1	Polymer structure	Oxygen index	Emitted smoke volume*2	
				F	NF
PC (Polycarbonate)	500		30	200	30
PEEK (Polyether-ether-ketone)	570		35	10	2
PTFE (Polytetrafluoroethylene)	490	$-(CF_2-CF_2)_n-$	70	0	0
Silicon PE (Polyethylene)	400	$-(Si(CH_3)_2-O)_n-$	25	130	120
	330	$-(CH_2-CH_2)_n-$	18	50	120

*1, Determined by TGA *2, Determined by smoke chamber

Fig. 3 Breakdown voltage of PEEK wire by γ ray irradiation.

がわかる。PEEK樹脂の最大の特徴は、耐放射線性に優れていることで原子力関係への用途も期待できよう。図3に20 AWG*1の銀メッキ銅線に0.2mmの絶縁厚を持った電線を試料とし⁶⁰Co γ 線を照射し破壊電圧、引張試験を行った結果を示す。水中で照射したものは、気中照射よりも早く破壊レベルが低下する。一方、機械特性は100 Mradまでの照射ではほとんど低下が見られない。一般的に放射線劣化は、先ず引張強さ、伸びの低下が現われ、はるかにおくれて電気的特性の低下がおこることを考えると特異な現象と言えよう。使用上留意すべき点は、ガラス転移点(Tg)が150℃付近にあり特性変化がこの付近でおこり得るので実使用条件の把握を確実にすることである。

以上 PEEK樹脂について、電線分野を中心に紹介したが、射出成形品、フィルム、金属製品の耐食塗装などにも利用されよう。いずれにしても、従来のフッ素樹脂は PEEK樹脂によって置換えられる可能性がある。さらには押出加工性にも優れているためポリアミドイミドやポリイミドをおびやかす存在になるものと思われる。

2. ポリイミド樹脂

金属とプラスチックの境界領域を埋める素材として、ポリイミド樹脂が注目されているがエンジニアリングプラスチックの中でも超耐熱性特殊エンブレと呼ばれ、近年急速に応用開発が行われ市場が拡大し、ポリイミド樹脂に対する要望がますます増大している。

ポリイミド樹脂は、反応機構によって縮合反応タイプと付加反応タイプがあるが、縮合反応タイプのポリイミドの代表例として、ピロメリット酸無水物とジアミノジフェニルエーテルからなる全芳香族ポリイミドがある。Du Pont社のVespel, Kaptonはこれに属するが、イミド化反応の過程で縮合水が生成するため、成形性に難点があり、そのためDu Pont社で成形を行い市場にはパーツとして供給されている。付加反応タイプのポリイミドの代表例として、ビスマレイミドとジアミノジフェニルメタンとからなる熱硬化性のマレイン酸系のポリイミドがあり、Rhone Poulenc社のKerimid、東芝ケミカル社のイミダロイ等が販売されている。マレイン酸と芳香族ジアミンから、ビスマレイミド化合物をつくり硬化はマレイン酸の二重結合による付加反応で行わせるものである。合成反応の比較を図4、図5に示す。

Fig. 4 Polycondensation type polyimide.

*1) AWG: American Wire Gauge の略

Fig. 5 Polyaddition type polyimide.

酸成分として脂肪族のマレイン酸を使用するため、全芳香族ポリイミドより耐熱性は低くなるがコストが安くまた付加反応のため成形物にボイドが残らず成形性が大幅に向上する。従って付加反応タイプのポリイミドは、かなりの汎用性を有し成形材料として広範な応用分野が見込まれる。ただしポリイミド共通の弱点として吸湿性があるので湿度の高い雰囲気下で使用される場合には注意が必要である。

3. 無機ポリマー塗料

1979年、東北大学、故矢島教授らによりボロシロキサン樹脂の欠点である耐水性を向上させた新しい合成方法が発表され、広範な工業的用途が期待されている。そのボロシロキサン樹脂の化学構造を図6に示す。

Fig. 6 Chemical structure of borosiloxane resins.

主鎖が無機元素であるケイ素、ホウ素、酸素、からなる結合でできている。各元素間の結合エネルギーを表3に示すとおりボロシロキサンの主鎖を形成しているSi-O、B-Oの結合エネルギーは有機ポリマーを形成するC-C、C-O、C-N結合の結合エネルギーよりも高く、さらにシラン原子の側鎖にフェニル基を有することにより耐熱性および耐水性が著しく向上している。

ボロシロキサン樹脂の代表的な合成方法を示すと次のようになる。

(1) ホウ酸と有機クロシランとの脱塩酸縮合反応

(2) ホウ酸とシラノールの脱水縮合反応

(3) ホウ酸と有機アルコキシシランとの脱アルコール縮合反応

Table 3 Bond energies.

Homo-bond	Bond energies (kcal/mol)	Hetero-bond	Bond energies (kcal/mol)
C-C	82.6	B-O	128
S-S	54	B-N	107
Si-Si	53	Si-O	106
Se-Se	50	C-B	89
P-P	48	C-O	86
N-N	39	C-Si	78
O-O	35	C-N	72

(4) ホウ酸エステルと有機アルコキシシランとの脱エーテル縮合反応

上記反応において三価のホウ酸のかわりに二価の誘導体、またシラン誘導体についても二価だけでなく三価のものやさらに一価や四価のものを混合して使用することができる。

ボロシロキサン樹脂の高い耐熱性とセラミックスの焼結助剤として有用な点を生かした応用例について二、三紹介する。

3.1. 無機ポリマーエナメル線 近年、各分野での技術進歩はめざましく、エナメル線も従来の有機ポリマーでは得られない超耐熱性の要求がある。しかし現在市販されているエナメル線の中ではポリイミドが最高で連続使用温度 250℃ である。従来も 300℃ 以上で使用できる耐熱エナメル線を目指して無機材料が検討され一部使用されたことがある。その一例として Cr_2O_3 や Al_2O_3 などの金属酸化物ガラス粉末と溶媒とからなる泥状物質を導体に塗布、焼付して得られるセラミック電線があるが、コイル巻加工時に必要な可撓性と皮膜がポーラスなため電気絶縁性が不十分であり、使用範囲はかなり限定されたものであった。

ボロシロキサン樹脂を用いたエナメル線は、ホウ酸とフェニルシリコンとメチルシリコンを加熱縮重合し、これと無機充填材とを有機溶媒中に溶解または分散させた塗料を導体上に塗布焼付して得られる。導体には高温における導体表面酸化を防ぐため、ニッケルメッキを行っている。エナメル線 (MP ワイヤと MK ワイヤ) の断面図を図 7 に示す。

Fig. 7 Wire structure.

3.1.1. 加熱による構造変化 無機ポリマーエナメル線を 400℃×1時間、600℃×1時間加熱して絶縁層の熱分解過程を IR 吸収スペクトルによって調べた結果を図 8 に示す。このポリマーは、オリジナルと 400℃ 1時間加熱後では B-O ($1,360\text{ cm}^{-1}$), Si-O ($1,080, 1,430, 3,070\text{ cm}^{-1}$), Si-CH₃ ($1,260\text{ cm}^{-1}$) の結合に基づく吸収が認められるが、600℃×1時間加熱後ではフェニル基、メチル基の吸収は認められず、完全に無機化していることがわかる。

3.1.2. 熱分解特性 無機ポリマーエナメル線の熱重量分析結果をポリイミド線と比較して図 9 に示す。MP ワイヤの重量減少は大部分メチル基とフェニル基の消失によるもので、MK ワイヤはオーバコートしている有機ポリマーの分だけ減少が大きい。両ワイヤとも 600℃ から 1,000℃ にかけて重量減少が見られない。これは 600℃ で絶縁層が完全に無機化し、熱的に安定になったと判断できる。ポリイミドは 600℃ で完全に分解している。

Fig. 8 IR absorption spectra.

Fig. 9 Thermogravimetric curves.

無機ポリマーエナメル線は、コイル巻に必要な可撓性、高い耐熱性、容易な端末剥離性を有し、超耐熱エナメル線として今後さらに広範な用途が期待されよう。

3.2. 超耐熱防食塗料 現在、耐熱防食塗料の中心は、シリコンをバインダーとするシリコン系塗料であるが高温にさらされると有機部の分解を生じ、その安全使用温度もほぼ 200℃ までであるとされている。

ボロシロキサン樹脂と、ある種の無機充填材を有機溶媒中に溶解または分散させた塗料をステンレス鋼板 (SUS 304) に塗布し 150℃ 20 分間加熱後徐々に温度を上昇し 400℃ に 1 時間保持することにより、強靱な塗膜を形成することができる。得られた塗膜をさらに 500℃, 600℃, 700℃, 800℃ で各 1 時間加熱しても塗膜が剥離することはなく、十分な電気絶縁性を保持している。また、800℃-水冷の熱サイクルを加えても剥離せず金属と強固に接着している。このことは、有機金属重合体である

Table 4 Properties of super heat resistant paint.

Major constituent	Coat structure Solvent	Borosiloxane resin inorganic filler N-methyl-2-pyrrolidone
Paint data	Solid content (200 °C × 1 hr + 300 °C × 1 hr) Viscosity 30 °C Specific gravity 20 °C Shelf life after shipping	50 ± 2 % 3 ~ 8 poise 1.16 6 month
Use procedures	Coating method Cure temperature, time	Brush coat, Dip coat, Spray coat 150 °C × 20 min + (150 °C → 400 °C) × 60 min
Coat data	Temperature limit Adhesive force (shearing stress) Pencil hardness Volume resistivity Optimum coat thickness	1,000 °C 25 kg/cm ² 3 H 10 ¹⁴ Ω · cm Less than 50 μm

ボロシロキサン樹脂が、高温で加熱されることによりガラス状となり、無機フィラーはガラス状の中で均一に分散された形で一体化し、高温でも安定な化学結合になるためである。すなわちセラミック粒子がバインダーになりセラミックに転換するものである。

耐熱塗料の特徴を次に列記する。

(1) 塗膜は耐熱性 (1,000 °C) に優れ、基材を保護し電気絶縁性が良好である。

(2) 金属に対する塗れ性に優れ、密着力のある塗膜を形成する。

(3) ミクロン単位の厚さで塗布できる。

(4) 他バインダーとの混合が可能である。

(5) 完全にセラミック化しており煙や臭気の発生がない。

(6) 接着剤として使用することができる。

塗料特性と塗膜特性を表4に示す。応用例として、耐熱防食用、耐熱接着剤としての応用、コイル含浸用、コイルコア表面処理、バインダー付着用など、各方面で、実用化が進められている。

以上において耐熱性高分子材料のうち、二、三の応用例を紹介した。今後もさらに使用環境の過酷化に伴ない、耐熱化の追求と共に機能性材料の開発が進められ、応用の新しい展開が期待される。

(昭和59年7月30日受理)

文 献

- 1) 永井 弘, 日経メカニカル, 6月18日号 p-42 (1984)
- 2) 飯田 浩, 工業材料, 31 (6), 31 (1983)
- 3) 伊藤弘考, 伊藤一己, 壇 泰男, 伊東英一, 新島勇一, 昭和電線電纜レビュー, 34 (1), 44 (1984)
- 4) 瀬口忠男, 工業材料, 32 (6), 71 (1984)
- 5) 平井久之, 花井 節, 小金 優, 電気学会絶縁材料研究会, p 47 EIM 81-9 (1981)
- 6) 小池 測, プラスチックス, 34 (7), 62 (1983)
- 7) 藤沢松生, プラスチックス, 34 (7), 75 (1983)
- 8) 天羽 稔, プラスチックス, 34 (7), 68 (1983)
- 9) 森田 稔, 平田晋介, 荒原幸三, 昭和電線電纜レビュー, 33 (1), 68 (1983)